

M1971-97  
Y. TEI, et al

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-166039  
(43) Date of publication of application : 22. 06. 1999(51) Int. Cl. C08G 61/08  
B29B 13/06(21) Application number : 10-280552 (71) Applicant : NIPPON ZEON CO LTD  
(22) Date of filing : 14. 09. 1998 (72) Inventor : TAKAHASHI SHINICHI  
OBARA TEIJI  
NATSUUME YOSHIO

## (30) Priority

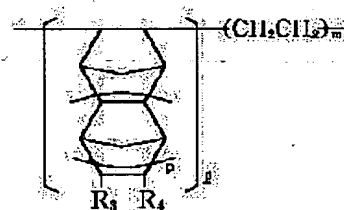
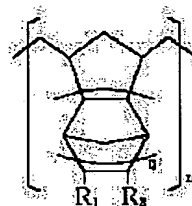
Priority number : 01335192 Priority date : 26. 12. 1989 Priority country : JP

## (54) DRYING OF THERMOPLASTIC NORBORNENE-BASED POLYMER

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molded article of a thermoplastic norbornene-based polymer having excellent heat-resistance, water resistance, strength, etc., and free from minute defects such as micro-voids by drying a thermoplastic norbornene-based polymer at a high temperature before molding.

SOLUTION: The thermoplastic norbornene-based polymer (A) is dried at a high temperature before molding. The component A is e.g. a polymer having a structural unit of formula I (R1 and R2 are each H, a hydrocarbon residue, a halogen or a polar group such as pyridyl; R1 and R2 may together form a ring; (n) is a positive integer; (q) is 0 or a positive integer) and/or the formula II (R3 and R4 are same as R1 and R2; (l) and (m) are each same as (n); (p) is same as (q)). The component A is preferably pelletized and preparatorily dried before molding. The pelletized component A preferably contains an antioxidant. The drying is carried out preferably at a high temperature lower than the glass transition temperature (Tg) of the component A, more preferably between (Tg-30) and (Tg-5).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14. 09. 1998  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166039

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 61/08

C 0 8 G 61/08

B 2 9 B 13/06

B 2 9 B 13/06

審査請求 有 請求項の数 8 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-280552  
(62) 分割の表示 特願平2-331114の分割  
(22) 出願日 平成2年(1990)11月28日  
(31) 優先権主張番号 特願平1-335192  
(32) 優先日 平1(1989)12月26日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229117  
日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
(72) 発明者 高橋 信一  
神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日  
本ゼオン株式会社研究開発センター内  
(72) 発明者 小原 禎二  
神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日  
本ゼオン株式会社研究開発センター内  
(72) 発明者 夏梅 伊男  
神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日  
本ゼオン株式会社研究開発センター内  
(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系ポリマーの乾燥方法

(57) 【要約】

【課題】 ミクロボイドのない成形品を与えることができる熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを成形前に高温条件下で乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系ポリマーの乾燥方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを成形前に高温条件下で乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系ポリマーの乾燥方法。

【請求項2】 ペレット化した熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを成形前に予備乾燥する請求項1記載の乾燥方法。

【請求項3】 ペレット化した熱可塑性ノルボルネン系ポリマーが、酸化防止剤を含有するものである請求項2記載の乾燥方法。

【請求項4】 熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを、該ポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) より低い高温条件下で乾燥する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の乾燥方法。

【請求項5】 ( $T_g - 30$ )  $\sim$  ( $T_g - 5$ )  $^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で乾燥する請求項4記載の乾燥方法。

【請求項6】 真空乾燥する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の乾燥方法。

【請求項7】 空気または窒素雰囲気下で乾燥する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の乾燥方法。

【請求項8】 熱可塑性ノルボルネン系ポリマーが、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーである請求項1ないし7のいずれか1項に記載の乾燥方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーの乾燥方法に関し、さらに詳しくは、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを成形前に高温条件下で乾燥する方法に関する。熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを成形前に乾燥することにより、マイクロボイドのない成形品を得ることができる。したがって、本発明の乾燥方法によれば、耐熱性、耐水性、強度などに優れると共に、マイクロボイドなどの微細な欠陥のない成形品を得ることができる。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、ポリオレフィン系ポリマーは、炭素と水素だけからなり不飽和結合を持たない構造であるため、水との親和性が低く、水分を吸収、透過せず、また、酸、アルカリ、その他の薬品や各種溶剤に対する耐性が高いという特徴を持っている。その代表的なものがポリエチレンとポリプロピレンであり、溶融押出成形によりシートやフィルム、筒や棒状に成形して広範な用途に用いられている。しかしながら、これら従来の材料は、耐熱性が十分ではなく、 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 以下の比較的低い温度で加熱変形してしまい、それ以上の温度では使用できないという欠点があった。また、これらの材料は、透明性が悪く、光学用途には使用できなかった。

【0003】 一方、例えば、光ディスク基板やプラスチックレンズ等の光学用透明プラスチック成形材料として、ポリカーボネート (PC) およびポリメチルメタク

リレート (PMMA) が主として用いられてきた。しかしながら、PCは複屈折が大きく、また、PMMAは吸水性が大きく、耐熱性も不十分であり、ますます高度化する要求に応えることが困難となってきた。最近、ノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物やノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加型ポリマーのような熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーが、光ディスク基板などの光学用プラスチック成形材料として注目をあびてきている (特開昭60-26024号、特開昭64-24826号、特開昭60-168708号、特開昭61-115912号、特開昭61-120816号など)。

【0004】 これらの熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは、一種のポリオレフィン系ポリマーであり、他のポリオレフィン同様優れた耐水性、耐薬品性、耐溶剤性を示し、かつ、ガラス転移温度  $100^{\circ}\text{C}$  以上の高い耐熱性を持つポリマーが合成可能で、さらに90%以上の全光透過率を持った透明性に優れた材料である。以上のことから、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは、耐熱性を有するポリオレフィン材料として各種用途への使用が可能であるだけでなく、小さな複屈折と優れた透明性、耐水性、耐熱性を兼ね備えた透明材料として、光学用途などへの展開が可能である。

【0005】 しかしながら、これらの熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは、ポリエチレンやポリプロピレン、PMMAに比べると脆く、シートやフィルム、棒状に押出成形すると、割れるか折れ易く十分な強度のものが得られていない。また、しばしば、押出成形品の中に泡状の欠陥が生じ、表面に目に見えるほど大きな条痕となつてあらわれたり、さらに強度を低下させるという問題点があった。また、目に見えるような大きな条痕がなくとも、光学顕微鏡等を用いて詳細に観察してみると、目では見えない微細なボイドやクラック状の欠陥 (以下、「マイクロボイド」という) が内部に発生することが多く、これまで、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーの押出成形では、マイクロボイドの全く無い成形物は得られていなかった。

【0006】 シート状またはフィルム状成形品を得る他の方法として、ポリマーを適当な溶剤の溶液としてキャストし、溶剤を蒸発させるキャスト法があり、この方法によれば、マイクロボイドのほとんど無い成形品が得られる。ところが、たとえ数  $\mu\text{m}$  程度の薄さの成形品であっても、溶剤が完全には蒸発せず、数%程度残留するため、十分な強度が得られなかったり、使用しているうちに、少しづつ残留溶剤が蒸発して、成形品の特性が変化したり、あるいは蒸発した溶剤が、該成形品の周囲に組み込まれている他の構成部品等に悪影響を与えるなどの問題点がある。フィルム状またはシート状成形品は、耐久性の観点から引張強度が  $800\text{ kg/cm}^2$  以上、好ましくは  $900\text{ kg/cm}^2$  以上を必要とするが、キャ

スト法ではこのような十分な強度を持ったものが得られていない。したがって、従来、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーからなるシート状またはフィルム状成形品であって、微細なボイドやクラック状の欠陥の発生が全くなく、引張強度で $800\text{ kg/cm}^2$ 以上の十分な強度を持ったものは提供されていない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、マイクロボイドのない成形品を与えることができる熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを提供することにある。本発明の他の目的は、耐熱性、耐水性、強度等に優れるとともに、発泡や条痕等による欠陥のない成形品を与えることができる熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを提供することにある。本発明者らは、成形用材料として熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを用いた成形品を詳細に検討した結果、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーの押出成形物は、目視では欠陥のないように見えても、光学顕微鏡を用いて詳細に観察すると、内部に微細なボイドやクラック状の欠陥が発生し易いことを見いだした。

【0008】本発明者らは、このマイクロボイドの問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを溶融押出して得たペレットを、押出成形加工前に、高温条件、例えば、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) よりやや低い温度条件下で乾燥してから使用することにより、マイクロボイドのない成形品の得られることを見出した。この乾燥処理は、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーからなる成形用材料を射出成形する場合にも有効である。このようにして得られた成形品は、高温・高湿度下での耐久性にも優れており、長期間にわたり、マイクロボイドが発生しない。

【0009】熱可塑性ノルボルネン系ポリマーとしては、適当な範囲の分子量および分子量分布を持った熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーが、成形した場合に、十分な強度を持つことから好ましい。また、従来の熱可塑性ノルボルネン系ポリマーには、未反応モノマー、溶剤などの低揮発成分が混入しており、これが発泡による強度の低下や表面の条痕の原因であることが判明した。これらのポリマー中に含まれる揮発成分を0.3重量%以下とすることにより、押出成形した場合にも、発泡や目に見える大きな条痕の発生を抑制することができる。これらの熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーに配合する酸化防止剤の種類によっては、発泡による強度の低下や表面の条痕の発生が助長されることが判明したが、特定の低揮発性の酸化防止剤を選択使用することにより、それらの特性を損なうことなく、ポリマーの分解や劣化、着色等の問題が解決できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、

熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを成形前に高温条件下で乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系ポリマーの乾燥方法が提供される。

【0011】また、本発明によれば、以下のような発明の実施の態様が提供される。

1. ペレット化した熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを成形前に予備乾燥する前記の乾燥方法。
2. ペレット化した熱可塑性ノルボルネン系ポリマーが、酸化防止剤を含有するものである前記の乾燥方法。
3. 酸化防止剤が、 $20^\circ\text{C}$ における蒸気圧が $10^{-6}\text{ Pa}$ 以下のものである前記の乾燥方法。
4. 熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを、該ポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) より低い高温条件下で乾燥する前記の乾燥方法。
5. ( $T_g - 30$ )  $\sim$  ( $T_g - 5$ )  $^\circ\text{C}$ の温度条件下で乾燥する前記の乾燥方法。
6. ( $T_g - 20$ )  $\sim$  ( $T_g - 5$ )  $^\circ\text{C}$ の温度条件下で乾燥する前記の乾燥方法。
7. 高温条件下で1時間以上乾燥する前記の乾燥方法。
8. 真空乾燥する前記の乾燥方法。
9. 空気または窒素雰囲気下で乾燥する前記の乾燥方法。
10. 熱可塑性ノルボルネン系ポリマーが、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーである前記の乾燥方法。
11. 熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーが、高速液体クロマトグラフィーにより測定した数平均分子量 ( $M_n$ ) が50,000 $\sim$ 500,000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が100,000 $\sim$ 2,000,000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が2.2以上であり、かつ、該ポリマー中に含まれる揮発成分が0.3重量%以下のポリマーである前記の乾燥方法。

#### 【0012】

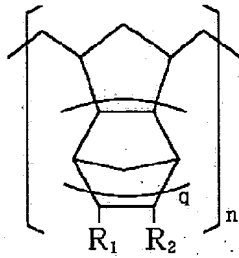
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(熱可塑性ノルボルネン系ポリマー) 本発明が対象とする成形用材料は、熱可塑性ノルボルネン系ポリマー、代表的には熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーであって、その具体例として下記に一般式 [I] および/または [II] で表される構造単位を有するポリマーを挙げることができる。

一般式 [I]

#### 【0013】

【化1】

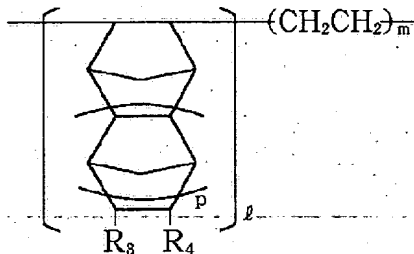


〔ただし、式中、 $R_1$ および $R_2$ は、水素、炭化水素残基またはハロゲン、エステル、ニトリル、ピリジルなどの極性基で、それぞれ同一または異なっているもよく、また、 $R_1$ および $R_2$ は、互いに環を形成してもよい。 $n$ は、正の整数である。 $q$ は、0または正の整数である。〕

一般式〔I〕

【0014】

〔化2〕



〔ただし、式中、 $R_3$ および $R_4$ は、水素、炭化水素残基またはハロゲン、エステル、ニトリル、ピリジルなどの極性基で、それぞれ同一または異なっているもよく、また、 $R_3$ および $R_4$ は、互いに環を形成してもよい。 $l$ および $m$ は、正の整数である。 $p$ は、0または正の整数である。〕

【0015】一般式〔I〕で表される構造単位を有するポリマーは、単量体として、例えば、ノルボルネン、並びにそのアルキルおよび／またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等；ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン、これらのメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル置換体、およびハロゲン等の極性基置換体；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび、またはアルキリデン置換体、およびハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5,

6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンの3~4量体、例えば、4, 9:5, 8-ジメタノ-3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾンデン、4, 11:5, 10:6, 9-トリメタノ-3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン等を1種または2種以上使用し、公知の開環重合方法により重合して得られる開環重合体を、通常の水素添加方法により水素添加して製造される飽和ポリマーである。目的とする開環重合体水素添加物（飽和ポリマー）のガラス転移温度（ $T_g$ ）を100℃以上とするには、これらのノルボルネン系モノマーの中でも4環体または5環体のものを使用するか、これらを主成分とし、2環体や3環体のモノマーと併用することが好ましい。特に、複屈折の点では、4環体の低級アルキル置換体またはアルケニル置換体を主成分とすることが好ましい。

【0016】一般式〔I〕で表される構造単位を有するポリマーは、単量体として、前記のごときノルボルネン系モノマーの1種以上と、エチレンを公知の方法により付加共重合して得られるポリマーおよび／またはその水素添加物であって、いずれも飽和ポリマーである。また、熱可塑性飽和ノルボルネン系モノマーは、重合体〔I〕および〔II〕の製造過程で、分子量調節剤として、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどの $\alpha$ -オレフィンを存在させたり、あるいはシクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、5, 6-ジヒドロシクロペンタジエン等のシクロオレフィンなどの他のモノマー成分を少量成分として添加することにより、共重合したポリマーであっても構わない。

【0017】本発明における熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは、トルエンを溶剤とする高速液体クロマトグラフィー（HLC）分析により測定した数平均分子量（ $M_n$ ）が50, 000~500, 000、好ましくは、60, 000~200, 000、重量平均分子量（ $M_w$ ）が100, 000~2, 000, 000、好ましくは100, 000~1, 000, 000であって、その分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が2.2以上であることが好ましい。 $M_n$ および $M_w$ が上記範囲より小さいと、押出成形してフィルムやシート、棒などを成形した場合に、十分な強度をもつ成形品が得られない。逆に、この範囲よりも大きいと成形性が悪くなり、押出成形使用としても粘度が高すぎるため成形が困難である。また、適当な溶剤に溶解してキャストや紡糸しようとしても溶剤に対する溶解性が不十分である。しかも、そのような高

分子量ポリマーは、合成反応を制御するのが難しく、品質の安定した材料が得られないという不都合が生じる。

【0018】また、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、2.2以上であることが好ましく、より好ましくは2.4以上、特に好ましくは2.8以上である。一般に、熱可塑性ポリマーは、分子量分布の小さい、単分散に近いポリマーほど強度と成形性のバランスに優れていて性能が良いとされている。しかしながら、本発明のように分子量の比較的大きなポリマーを押出成形して、例えば、シートやフィルムにする場合、熔融状態から冷却されて固まっていく過程において、単分散の分子がある温度において一瞬に同時に固まるよりも、いろいろな分子量の分子が分子量の大きい方から順番に段々と固まって行く場合の方が、応力が残留せず、全体に平坦で綺麗な成形品が得られる。熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーでは、ポリマーが剛直であり、さらに耐熱性が高く成形温度が300℃近くのかかなりの高温になるため、この傾向が特に顕著である。このため、本発明の目的のためには、分子量分布は2.2以上であることが好ましく、より好ましくは2.4以上、特に好ましくは2.8以上である。分子量分布が、この範囲より小さい場合には、押出成形がしにくく、平滑性や光学的特性などの良好な成形品が得難いという欠点がある。

【0019】分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が大きくなるにしたがって、成形性が改良される。一般的に、ポリカーボネートのように耐熱性が高く、剛性の高いポリマーでは、熔融状態から急激に冷却されると、内部に歪みが生じて、平坦な成形物が得られないという現象が起きやすい。熱可塑性ノルボルネン系ポリマーでも同様のことがある。例えば、押出機でTダイから押出して、シート状に引き取る場合、ロールの温度を高くしてやらないと平坦なシートが引けないという現象が起こる。Tgが140℃程度のポリマーの場合、ロール温度を120～140℃に上げることにより、平坦に引くことができる。しかし、通常は、ロールの加熱は、水による場合が多く、ロールの温度を最高でも90℃位までしか上げられないことが多い。

【0020】分子量分布が2.2未満の場合では、ロールの温度を約140℃とポリマーのガラス転移温度付近まで上げて、うまく成形できないが、2.2以上では110～130℃程度にロールの温度を上げることにより、平坦な成形物が成形可能となる。さらに、分子量分布が2.8以上に広がると、ますます成形性が改良され、90～100℃位のロール温度でも平坦で、内部歪みのない成形物が可能となる。分子量分布の上限は、特にないが、あまり大きくなりすぎると、 $M_n$ が大きくて、熔融粘度の高い割には十分な強度が得られないこと、およびそのようなポリマー自体の合成が難しくなることから、概ね6.0以下が好ましい。

【0021】このような分子量 ( $M_n$ ,  $M_w$ ) と分子量

分布 ( $M_w/M_n$ ) を持った熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは、合成反応において、例えば、触媒の使用量を加減したり、重合温度を変えたり、分子量調節剤を用いる場合にはその種類や量を加減したり、さらには、モノマーをブロックで反応系に後添加したり、あるいは分子量の小さいものと大きなものを別々に合成しておいてこれらをブレンドして分子量分布を広げる等の方法により製造することができる。合成したポリマーの分子鎖中に残留する不飽和結合を水素添加反応により飽和させる場合には、耐光劣化や耐候劣化性などの観点から、水素添加率を90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上とする。本発明におけるポリマーは、耐熱性および成形性の観点から、Tgが100℃以上、好ましくは120～200℃、さらに好ましくは130～180℃であることが望ましい。

【0022】(揮発成分の低減方法) 熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは、通常の合成方法では0.5重量%以上の揮発成分を含むのが一般的である。本発明の成形材料は、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーの中に含まれる揮発成分が、0.3重量%以下、好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下のものであることが望ましい。本発明においては、示差熱重量測定装置 (セイコー電子工業社製TG/DTA200) を用いて、30℃から350℃までの加熱減量を求め、その量を揮発成分の含有量とする。揮発成分の含有量が上記範囲より多いと、約250～350℃の温度で押出成形した場合に、揮発成分が成形中に揮発し、発泡して成形品内部の欠陥になったり、強度を低下させたり、あるいは表面に条痕となって現れたりする。

【0023】揮発分の低減方法としては、例えば、貧溶媒によるポリマー凝固法では、凝固を繰り返し実施する方法がある。直接乾燥法では、250℃以上、30 Torr以下で、薄膜乾燥機や押出乾燥機を用いて乾燥することが望ましい。また、予めポリマーの溶媒溶液を数十%に濃縮した後に、直接乾燥することもできる。もちろん、これらの方法に限定されるものではない。これらの方法によって製造された熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは、実質的に非晶性であり、透明性、寸法安定性、耐熱性、吸水性に優れ、透湿性がほとんど認められない。

【0024】(酸化防止剤) 本発明において、前記熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマー100重量部に対して、低揮発性の酸化防止剤を0.01～5重量部の割合で配合すると、成形加工時のポリマーの分解や着色を効果的に防止することができる。酸化防止剤としては、20℃における蒸気圧が $10^{-5}$  Pa以下、特に好ましくは $10^{-8}$  Pa以下の酸化防止剤が望ましい。蒸気圧が $10^{-5}$  Paより高い酸化防止剤は、押出成形する場合に発泡したり、また、高温にさらされたときに成形品の表面から酸化防止剤が揮散するという問題が起こる。本発明で

使用できる酸化防止剤としては、例えば、次のようなものを挙げることができ、これらのうちの一種または数種を組合せて用いてもよい。

【0025】ヒンタードフィノール系

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- $\alpha$ -メトキシ-*p*-ジメチルフェノール、2, 4-ジ-*t*-アミルフェノール、*t*-ブチル-*m*-クレゾール、4-*t*-ブチルフェノール、スチレン化フェノール、3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、4, 4'-ビスフェノール、4, 4'-ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフィノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6- $\alpha$ -メチルシクロヘキシルフェノール)、4, 4'-メチレン-ビス-(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1, 1'-メチレン-ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチルナフトール)、4, 4'-ブチリデン-ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチルメタクレゾール)、2, 2'-チオ-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ジ-*o*-クレゾールスルフィド、2, 2'-チオ-ビス-(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオ-ビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオ-ビス-(2, 3-ジ-*sec*-アミルフェノール)、1, 1'-チオ-ビス-(2-ナフトール)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルエーテル、1, 6-ヘキサジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオ-ジエチレンビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6, -トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4

-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシジェニル)プロピオネート]等。

【0026】アミノフェノール類

ノルマルブチル-*p*-アミノフェノール、ノルマルブチロイル-*p*-アミノフェノール、ノルマルペラゴノイル-*p*-アミノフェノール、ノルマルラウロイル-*p*-アミノフェノール、ノルマルステアロイル-*p*-アミノフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- $\alpha$ -ジメチル、アミノ-*p*-クレゾール等。

ハイドロキノン系

ハイドロキノン、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン、ハイドロキノンメチルエーテル、ハイドロキノンモノベンジルエーテル等。

【0027】ホスファイト系

トリホスファイト、トリス(3, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンフォスファイト、2-エチルヘキシルオクチルフォスファイト等。

その他

2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、ジカテコールボレート-ジ-*o*-トリルグアニジン塩、ニッケル-ジメチルジチオカーバメイト、ニッケル-ペンタメチレンジチオカルバネート、メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール亜鉛塩等。

【0028】(その他の成分)本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーには、酸化防止剤以外の添加剤として、本発明の目的を損なわない範囲で各種の帯電防止剤、滑材、界面活性剤、紫外線吸収剤等を添加して用いてもよい。また、光学用材料以外の用途に用いる場合には、必要に応じて、ガラス繊維等のフィラー、染料、顔料等の添加剤を添加して用いてもよい。

【0029】(ペレット化および予備乾燥)プラスチック材料は、通常、直径1~7mm程度、長さ4~8mm程度のペレットとして供給され、これを押出成形法や射出成形法により所望の形状に成形加工される。ところで、一般に、合成後のポリマーは、凝固法や直接乾燥法により合成の際に使用した溶剤を除去し、これに前述した各種添加剤を必容量添加し、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーの場合では、概ね230℃以上の温度の溶融状態で所定の直径のストランド状に押出し、次いで適当なストランドカッターにより所望の長さに刻んでペレットとする。通常のプラスチック材料では、このペレットをそのまま成形加工するが、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等の吸湿性が高かったり、分解し易い樹脂では、ペレットの保存中に水

分を吸着したり、分解物により、そのまま成形すると、激しく発泡したり、成形品の表面に大きな条痕などの欠陥が発生するため、使用する前にその樹脂のガラス転移温度以下で数時間予備乾燥してから成形するという方法が一般的になっている。

【0030】しかしながら、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーは吸湿性が小さく、また、保存中に分解するような成分も含まないことから、従来、この予備乾燥は不要と考えられ、予備乾燥なしに成形されていた。実際に予備乾燥を試みても、揮発成分はほとんど検出されない。ところが、驚くべきことに、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーのペレットを予備乾燥したところ、予備乾燥なしでは目視では見えない微細なボイドやクラック状の欠陥が成形品に発生しているのに対して、これらのマイクロボイドのない成形品の得られることが見出された。このようにして得られた成形品は、成形後においてもマイクロボイドの発生がなく、さらに、例えば、70℃以上、相対湿度80%以上20時間以上の高温高湿度下での耐久試験後にもマイクロボイドが発生しない。また、この乾燥処理は、射出成形する場合にも有効であることも確認した。

【0031】予備乾燥の条件としては、温度が高く、乾燥時間の長い方が効果的であるが、温度が樹脂のガラス転移温度を超えて高すぎるとペレットどうしが熱融着して使用しにくくなることと、数時間で効果が飽和することから、好ましくは $(T_g - 30) \sim (T_g - 5)^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $(T_g - 20) \sim (T_g - 5)^\circ\text{C}$ で、好ましくは1時間以上、特に好ましくは2時間以上処理することが望ましい。乾燥は、真空乾燥でも、空気または窒素雰囲気下での常圧乾燥でも、効果がある。乾燥処理終了から成形に使用するまでの時間は、短いに越したことはないが、特に短時間である必要はなく、数日以上経過しても効果は失われない。

【0032】(成形方法) 本発明の乾燥方法により得られる熱可塑性ノルボルネン系ポリマーは、特に押出成形に適しているが、これに限定するものではない。押出成形では、熔融押出機を用い、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーを250～300℃程度に加熱し、T型またはマニホール型のダイから押出し、各種ロールで巻き取ることで、シートやフィルムに成形加工することができる。この場合、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーは、耐熱性が高く、剛性が高いことから、ロールで急激に冷やすとポリカーボネート同様表面が波うって平坦に成形できないため、1段目および2段目の巻き取り・冷却ロールを、前述したとおり、分子量分布 $(M_w/M_n)$ の値にしたがって、70～140℃程度の比較的高温にして、除冷するのが適当である。また、シート状の成形物を、さらに一軸または二軸方向に延伸して加工することも可能である。

【0033】他に、カレンダーロールによる加工や、強

度とガス透過性をさらに補うために、ポリエチレンやポリプロピレン等の他のオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化炭化水素系の樹脂等と共押出加工やラミネート加工を行なうことも可能である。また、適当なダイから押し出すことにより、棒状やファイバー状、チューブ状に押出成形することができる。これらの押出成形品を、ガラス転移温度以下の温度で延伸して、さらに細い棒やチューブ状に加工することもできる。さらに、強度を増すために、加熱または紫外線や電子線等の放射線照射による架橋もできる。この場合、適当な架橋剤を用いることが効果的である。架橋剤は、公知のものが使用でき、例えば、ジビニルベンゼン等のビニル基を複数有するモノマー類；ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能アクリレート類；トリアリルイソシアヌレート等のイソシアヌレート類；液状ポリブタジエン等の不飽和結合を複数有するポリマー類が挙げられる。

【0034】本発明の熱可塑性ノルボルネン系ポリマーは、熔融押出成形以外に、次のような成形方法が可能である。熱プレスにより、シート状に成形することができる。また、熱可塑性ノルボルネン系ポリマーをベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素系溶剤、クロロホルム、モノクロルベンゼン等のハロゲン系溶剤に溶解し、これらの溶液を平板上にキャストしたり、ロール上にキャストして、成膜することが可能である。分子量の比較的大きなポリマーについては、上記溶剤溶液から糸状に紡ぐこともできる。分子量の比較的小さなポリマーは、通常の射出成形の可能であるほか、回転成形など一般的な熱可塑性樹脂の加工方法が適用可能である。

【0035】(光学用材料および導電性複合材料) 本発明の熱可塑性ノルボルネン系ポリマー(成形用材料)は、非晶質であり、透明性に優れ、複屈折が小さいという特徴があるため、各種光学用材料として、特に、光学記録媒体の基板材料として適している。本発明の熱可塑性ノルボルネン系ポリマーから得られた成形品は、その表面に、真空蒸着やスパッタリング等の薄膜形成方法によって、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属ハロゲン化物等を、目的に応じ、単層または多層に成膜することができる。この際、真空中でかなりの高温にさらされることもあるが、本発明によって得られた成形品は、揮発分が少なく、アウトガスが少ないため、短時間でチェンバーを所定の真空度に引くことができ、また、表面に「フクレ」等の発生のない平坦な膜を成膜することができる。

【0036】透明基板上に、光学的に記録および/または読み出し可能な記録薄膜を設けて記録媒体を製造する



ことができる。記録薄膜(記録層)を形成する記録材料としては、公知の任意の希土類-遷移金属アモルファス合金でよく、例えば、 $Tb-Fe$ 系合金(特公昭57-20691号)、 $Dy-Fe$ 系合金(特公昭57-20692号)、 $Cd-Tb-Fe$ 系合金(特開昭56-126907号)、 $Cd-Tb-Dy-Fe$ 系合金(特開昭57-94948号)、 $Cd-Co$ 系合金(特開昭54-121719号)、 $Tb-Fe-Co$ 系等が挙げられる。これらの希土類-遷移金属アモルファス層は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の薄膜形成方法で形成するのが好ましい。このアモルファス層の厚さは、一般に500~1500Åである。また、相変化型記録材料を記録層としてもよく、例えば、 $Ge-Te$ 系、 $Sb-Te$ 系、 $In-Sb$ 系、 $Ge-Sb-Te$ 系、 $In-Sb-Te$ 系等が挙げられる。これらの相変化型の記録材料は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の方法で形成することが好ましい。このアモルファス層の厚さは一般に500~2000Åである。

【0037】有機色素系記録材料も使用することができる、例えば、メチン・ポリメチン系(ジアニン:インドロニン型、チアゾール型等、クロコニウム類、スクアリウム類)(特開昭58-171369号);キノン類;ナフトキノン類、アントラキノン類(特開昭59-199291号、特開昭58-112793号);フタロシアニン系(金属フタロシアニン類)(特開昭61-235188、特開昭59-11292号);ジチオール系(ジチオール金属錯体類)(特開昭57-11090号);その他、テトラヒドゴリン類、ジオキサン類、ジチアジン類、チアピリリウム類、ポリフィリン類(特開昭58-197088、特開昭61-235188号、特開昭59-78891号)等を挙げることができる。この有機色素系記録材料の成膜後の膜厚は、一般に500~5000Åである。

【0038】また、例えば、 $Te-CS_2$ 、 $Pb-Te-Se$ 、 $Te-C$ 、 $TeO_2$ 、 $Sb-Se$ 、 $Bi-Te$ 等や、バブル形成等の形状変化を用いて追記型記録カード等にも利用できる。さらに、金、白金、アルミニウム等を反射膜として用いることができる。光記録媒体には、表面に表面保護層を設けたり、記録層と本発明のポリマーからなる基板との間に、保護層、反射層、誘電層を設けてもよい。これら保護層等の層形成材料としては、例えば、 $CdS$ 、 $ZnSe$ 、 $SiO_2$ 、 $Si$ 、 $Si_3N_4$ 、 $AlN$ 、 $TiO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $MgF_2$ 等の無機物、あるいは紫外線硬化樹脂等の有機物を挙げることができる。さらに、光カード等では他の材料直接貼り合せて用いることがあり、その場合は、貼り合せ方法として、溶剤、ホットメルト、UV硬化型接着剤等通常の接着剤の他に、高周波、超音波接着方法が使用される。

【0039】(用途)本発明の熱可塑性ノルボルネン系ポリマーは、自動車用、医療用等を含めた短距離情報伝送用のプラスチック光ファイバーおよびそのコネクタ類;情報をピックアップするためのレンズ、プロジェクター用のレンズ、メガネレンズ、スポーツ用ゴーグル、自動車等のヘッドランプおよびテールランプのレンズおよびカバー等のプラスチックレンズ;表面に透明導電膜を設けたタッチ電極や液晶基板等、スクリーンや偏光フィルム、CRT用の防眩フィルター等の情報表示用の透明板;耐湿性と絶縁性を生かして、電子デバイス等の絶縁膜、耐湿コーティング;注射器、ピペット、薬品容器、光学分析用の容器やフィルム等の医療用具;自動車用のフロントガラス、オートバイの風防、航空機用窓材、住宅用窓、透明シャッター、照明器具等の窓材および鏡;ジュース、酒、炭酸飲料等の飲料容器、食品容器;包装用フィルム、適当なファイラー、染料、顔料等を加えて溶剤に溶かして耐湿塗料などの用途に有用である。また、表面に導電性膜を形成した複合材料の用途としては、透明性膜を設けて、タッチ電極や液晶基板等に使用可能である他、高周波回路基板、コンデンサー用フィルム等の電子デバイス用材料としても有用である。表面に記録薄膜を設けた光記録媒体としては、光カード、光フロッピー、光テープ、その他コンピュータ用の各種メモリ等の反射型および色素系の情報記録媒体として有用である。

#### 【0040】

【実施例】以下に、合成例及び実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。以下の例において、特に断りのない限り、部および%は重量基準である。

#### 【0041】[合成例1]

(開環重合体の合成) 素素雰囲気下、200リットルの反応器中に、脱水したトルエン90部、トリエチルアルミニウム0.5部、トリエチルアミン1.4部、および1-ヘキセン0.08部を入れた。温度を20℃に保ちながら、エチルテトラシクロドデセン(ETD)30部、および四塩化チタン0.17部を1時間にわたって連続的に反応系に添加し、重合反応を行なった。ETDと四塩化チタンの全量を添加後、1時間反応を行なった。次いで、イソプロピルアルコール/アンモニア水(0.5部/0.5部)混合溶液を添加して反応を停止した後、反応生成物を500部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、凝固した。凝固した重合体を60℃で10時間、真空乾燥し、開環重合体25.5部を得た。

(水素添加反応) 得られた開環重合体をシクロヘキサン200部に溶解し、200リットルオートクレーブ中にパラジウム/カーボン触媒(担持量:5%)0.6部を加え、水素圧70kg/cm<sup>2</sup>、温度140℃で4時間、水素添加反応を行なった。

【0042】(後処理) 水素添加触媒を濾過して除去した後、反応溶液をイソプロピルアルコール600部中に

注ぎ、凝固を行なった。得られた水素添加物を、60℃で10時間、真空乾燥した後、シクロヘキサンに再溶解して10%の溶液とした。イソプロピルアルコール600部に注ぎ、再度凝固した。前記と同様にして乾燥・凝固をもう一度行なった後、各々得られた水素添加物を90℃で48時間、真空乾燥し、水素添加物22.6部を得た。収率は75%であった。

(ポリマーの特性) 得られた水素添加物の水素添加率は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル分析によると、99%以上であった。また、トルエンを溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー(HLC)分析(東ソー社製、HLC802Lにより、TSK Gel G5000H-G4000Hをカラムとして、温度38℃、流量1.0ml/分で測定)で分子量(ポリスチレン換算)を測定した結果、数平均分子量(Mn)  $7.0 \times 10^4$ 、重量平均分子量(Mw)  $17.5 \times 10^4$ 、分子量分布(Mw/Mn) 2.5であった。DSC分析によりガラス転移温度(Tg)を測定し、揮発分量を熱重量分析(TGA)により、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で30℃から350℃までの加熱減量として測定したところ、Tgは142℃で、揮発分は0.08%であった。

【0043】(ペレット化) 得られた熱可塑性ノルボルネン系ポリマー100部に対して、酸化防止剤として、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(チバガイギー社製、商標名イルガノックス1330、蒸気圧 $1.3 \times 10^{-12}$  Pa)を0.2部加え、ヘンシェルミキサーで混合後、押出機を用いて230℃でペレットを作成した。

(成形) サーモプラスチック社製30mmφの押出機を

使用し、樹脂温度を280℃に昇温加熱して溶解し、T型ダイから押出成形して、幅20cm、厚さ100μmのフィルムを得た。この際、引き取りロールの温度は、1段目130℃、2段目121℃であった。目視により観察したところ、フィルムの表面に条痕はなく、内部の発泡もみられず、透明で欠陥のないフィルムが得られた。引張り強さを測定したところ900kg/cm<sup>2</sup>の強度であった。また、このフィルムを、偏光軸を互いに直行させた2枚の偏光板の間に挟んで回転させて観察したところ、明るく見える部分はなく、複屈折はなかった。さらに、このフィルムをエアオープン中で110℃で48時間加熱したが、着色はなかった。

【0044】[実施例1] 予備乾燥の効果を見るために、次のような実験を行なった。合成例1で得られたペレットをそのまま合成例1と同様の条件で押出成形し、厚さ500μmのシート状成形品を得た。シートの引張強度は、900kg/cm<sup>2</sup>であった。この成形品を目視で観察したところ、透明で目だった大きな欠陥はなかったが、さらに400倍の光学顕微鏡で10視野観察し、マイクロボイドを数えたところ、大きさ5μm程度のマイクロボイドが観察された。また、このシートを80℃、相対湿度90%の恒温恒湿ボックス中に1000時間保持した後に取り出して目視観察したところ、全体に白濁し小さなクラック状欠陥が多数観察された。同様に合成例1のペレットに対して、温風乾燥機で各種乾燥条件を変えて予備乾燥を行なった後に成形加工したシートに対する試験結果を上記の結果と合わせて表1に示す。

【0045】

【表1】

表 1

実験番号	予備乾燥条件		シートの物性		成形後の外観		高温高湿試験後の目視観察による外観
	温度(℃)	時間(hrs.)	厚み(μm)	強度(kg/cm <sup>2</sup> )	目視観察	顕微鏡観察	
1	なし		500	900	良好	D	白濁
2	110	0.5	500	900	良好	D	白濁
3	110	6.0	500	900	良好	A	良好
4	120	0.5	500	900	良好	B	やや白濁
5	120	2.0	500	900	良好	A	良好
6	120	4.0	500	900	良好	A	良好
7	130	1.5	500	900	良好	A	良好

(注) 顕微鏡観察の評価基準は以下のとおりである。

- A: マイクロボイドなし、  
 B: マイクロボイドの個数2以下、  
 C: マイクロボイドの個数4以下、  
 D: マイクロボイドの個数5以上。

【0046】

【発明の効果】 本発明の乾燥方法によれば、マイクロボイ

ドなどの微細な欠陥のない成形品を与えることができる。熱可塑性ノルボルネン系ポリマーが提供される。本発明により得られた熱可塑性ノルボルネン系ポリマーは、耐熱性、耐水性、強度等に優れた成形用材料であって、発泡等による欠陥がなく、特に、乾燥処理することによりマイクロボイドのない成形品を与えることができる。本発明により得られる熱可塑性ノルボルネン系ポリマーは、

透明性などの光学的特性に優れているため、光学用途に適しており、また、導電性複合材料としても適している。本発明の熱可塑性ノルボルネン系ポリマーから得ら

れた透明基板を用いて、耐久性等に優れた光記録媒体を製造することができる。